日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年11月26日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-342193

[ST. 10/C]:

[J P 2 0 0 2 - 3 4 2 1 9 3]

出 願 人
Applicant(s):

コニカミノルタホールディングス株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 8月20日





【書類名】

特許願

【整理番号】

DKT2523157

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H05B 33/14

C09K 11/06 602

【発明者】

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】

押山 智寛

【発明者】

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】

植田 則子

【発明者】

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】

木下 基

【発明者】

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】

硯里 善幸

【発明者】

【住所又は居所】

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】

北 弘志

【特許出願人】

【識別番号】

000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】

岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

012265

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1 【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを有する表示装置 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式(1)

$$X_{1}-(A_{1})_{n}$$

〔式中、 $-A_1$ は下記一般式(2)で表され、同一でも異なっていても良い。

【化1】

ì

一般式(2)

式中、 Ar_1 は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基である。 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表す。nは $2\sim4$ の整数を表し、na、nbは $0\sim4$ の整数を表し、

 X_1 は、下記一般式(a) \sim (k) で表される連結基の中から選ばれるいずれか一つである。

【化2】

式中、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$ 、 $R_{31} \sim R_{34}$ は、それぞれ水素原子、または置換基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ の少なくとも一つ、 $R_{21} \sim R_{24}$ の少なくとも一つ、及び R_{31} 、 R_{33} 、 R_{34} の少なくとも一つは置換基である。 R_{11} と R_{12} 、及び R_{13} と R_{14} が同時に互いに連結して環を形成することはない。 R_{41} 、 R_{42} はそれぞれ置換基であり、互いに縮合して環を形成してもよく、 R_{41} と R_{42} の置換基の炭素原子数の総和 R_{14} は、 R_{42} は、 R_{41} と R_{42} の置換基を表す。 R_{61} はアルキル基を表す。 R_{61} は R_{61} はアルキル基を表す。 R_{61} はアルキル基を表す。 R_{61} はアルキル基を表す。 R_{61} はアルキル基を表す。 R_{61} はアルキル基を表す。 R_{61} は R_{61

を表す。なお、*は連結部位を表す。]

【請求項2】 下記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴と する有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式(3)

$$X_2 - (A_2)_m$$

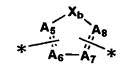
〔式中、 $-A_2$ は下記一般式(4)で表され、同一でも異なっていても良い。 【化3】

一般式(4)

式中、 Ar_2 は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基である。 R_3 、 R_4 はそれぞれ水素原子、または置換基である。mは $2\sim4$ の整数を表し、n c、n dはそれぞれ $0\sim4$ の整数を表す。 X_2 は下記一般式(1) \sim (n0)で表される連結基の中から選ばれるいずれか一つである。

【化4】

一般式(o)



式中、 $R_{101} \sim R_{110}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、互いに連結して環を形成することはない。 $R_{101} \sim R_{110}$ の少なくとも一つは置換基である。 $R_{111} \sim R_{118}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表す。 $A_1 \sim A_4$ はそれぞれ-C(R_{k1})、または-N=のいずれかを表し、少なくとも一つは-N=である。 R_{k1} は水素原子、または置換基である。 $A_5 \sim A_8$ はそれぞれ-C(R_{k2})、または-N=を表し、 X_b は、 $-N_k$ 3、または $-N_k$ 3、または $-N_k$ 4($-N_k$ 5)を表す。 $-N_k$ 6、または置換基である。なお、*は連結部位を表す。 $-N_k$ 7。よたは置換基である。なお、*は連結部位を表す。 $-N_k$ 8、または置換基である。なお、*は連結部位を表す。 $-N_k$ 9。

【請求項3】 発光層と陰極との間に正孔阻止層が設けられていることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記正孔阻止層が、スチリル化合物、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、またはボロン誘導体の少なくとも一種の化合物で構成されていることを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記正孔阻止層が、下記一般式(5)、(6)、(7)または(8)で表される化合物の少なくとも一種で構成されることを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化5】

〔式中、 R_{a1} \sim R_{a3} 、 R_{b1} \sim R_{b4} 、 R_{c1} 、 R_{c2} は、それぞれアルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 A_{ra} \sim A_{rc} は、それぞれアリール基、または複素環基を表す。〕

【請求項6】 発光層が、前記一般式(1)で表される化合物を含有していることを特徴とする請求項1、3~5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 発光層が、前記一般式(2)で表される化合物を含有していることを特徴とする請求項2~5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 燐光性化合物を含有することを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 前記燐光性化合物が、オスミウム、イリジウム、または白金 錯体系化合物であることを特徴とする請求項8に記載の有機エレクトロルミネッ センス素子。

【請求項10】 請求項1~9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置に関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子とも略記する)が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は、平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

[0003]

一方、有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子であり、数 V ~ 数 1 0 V 程度の電圧で発光が可能であり、更に、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

$[0\ 0\ 0\ 4]$

将来の実用化に向けた有機EL素子の開発としては、更に低消費電力で効率よく、高輝度に発光する有機EL素子が望まれており、例えば、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、またはトリススチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドープし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成する技術(例えば、特許文献1参照。)、8ーヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドープした有機発光層を有する素子(例えば、特許文献2参照。)、8ーヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドープした有機発光層を有する素子(例えば、特許文献3参照。)等が知られている。

[0005]

上記文献に開示されている技術では、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1:3であるため、発光性励起種の生成確率が25%であることと、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率(next)の限界は5%とされている。

[0006]

一方、プリンストン大より、励起三重項からの燐光発光を用いる有機EL素子の報告(例えば、非特許文献1参照。)がされて以来、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている(例えば、非特許文献2及び特許文献4参照。)。

[0007]

励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一 重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能 が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。

[0008]

一方、有機EL素子の発光輝度と発光寿命の向上のために、発光層と陰極の間に、発光層からの正孔の移動を制限する正孔ブロック層を設けることが提案されている。この正孔ブロック層により、正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。正孔ブロック材料としてフェナントロリン誘導体やトリアゾール誘導体の単独使用が有効であると報告されている(特許文献 5 及び特許文献 6 参照)。また、ある特定のアルミニウム錯体を正孔ブロック層に使用して、長寿命な有機EL素子を実現している(特許文献 7 参照)。

[0009]

このように正孔ブロック層の導入により、燐光性化合物を使用した有機EL素子では緑色では内部量子効率としてほぼ100%、寿命についても2万時間が達成されている(非特許文献3参照)が、発光輝度については、まだ改善の余地が残っている。

$[0\ 0\ 1\ 0]$

また、青~青緑色の燐光性化合物をドーパントとして用いた場合、CBPのようなカルバゾール誘導体をホスト化合物として使用した例があるが、その外部取

り出し量子効率が6%と、不十分な結果であり(非特許文献4参照)、改良の余地が残っている。青色に関しては、蛍光性化合物からの発光を利用したものであるが、カルバゾール誘導体の分子の真中のビアリール部位に連結基を導入して、青色の色純度に優れ、長寿命な有機EL素子が作成されている(例えば、特許文献8参照)。さらに、前記化合物に加えて、特定の五配位の金属錯体を正孔阻止層に使用、燐光性化合物をドーパントとして使用した場合に、更なる長寿命化が達成されている(例えば、特許文献9参照)。

[0011]

しかし、このような連結基を導入した場合においても、上記特許に記載のカルバゾール誘導体は、実用化に耐えうる発光効率と耐熱性を有するまでには至っていない。今後の実用化に向けた有機EL素子では、更に、低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

 $[0\ 0\ 1\ 2]$

【特許文献1】

特許第3093796号明細書

[0013]

【特許文献2】

特開昭63-264692号公報

[0014]

【特許文献3】

特開平3-255190号公報

[0015]

【特許文献4】

米国特許第6,097,147号明細書

[0016]

【特許文献5】

特開平8-109373号公報

[0017]

【特許文献6】

特開平10-233284号公報

[0018]

【特許文献7】

特開2001-284056号公報

[0019]

【特許文献8】

特開2000-21572号公報

[0020]

【特許文献9】

特開2002-8860号公報

[0021]

【非特許文献1】

M. A. Baldo et al., nature、395巻、 151-154ページ (1998年)

[0022]

【非特許文献2】

M. A. Baldo et al., nature、403巻、 17号、750-753ページ (2000年)

[0023]

【非特許文献3】

第62回応用物理学会学術講演会予稿集12-a-M7、パイオニア 技術情報誌、第11巻、第1号

[0024]

【非特許文献4】

第62回応用物理学会学術講演会予稿集12-a-M8

[0025]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高い発光輝度を示し、かつ半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置を提供することである。

[0026]

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

[0027]

1. 前記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0028]

2. 前記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0029]

3. 発光層と陰極との間に正孔阻止層が設けられていることを特徴とする前記 1または2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0030]

4. 前記正孔阻止層が、スチリル化合物、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、またはボロン誘導体の少なくとも一種の化合物で構成されていることを特徴とする前記3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0031]

5. 前記正孔阻止層が、前記一般式(5)、(6)、(7)または(8)で表される化合物の少なくとも一種で構成されることを特徴とする前記3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0032]

6. 発光層が、前記一般式(1)で表される化合物を含有していることを特徴とする前記1、3~5項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0033]

7. 発光層が、前記一般式(2)で表される化合物を含有していることを特徴とする前記2~5項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子

[0034]

8. 燐光性化合物を含有することを特徴とする前記1~7項のいずれか1項に 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0035]

9. 前記燐光性化合物が、オスミウム、イリジウム、または白金錯体系化合物であることを特徴とする前記8項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0036]

10. 前記1~9項のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

[0037]

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、鋭意検討の結果、前記一般式(1)、または一般式(3)で表される化合物を少なくとも1種用いることにより、高い発光輝度を示し、かつ半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子、及び該有機EL素子を有する表示装置を提供できることを見いだした。併せて、上記の化合物を組み合わせることにより、高効率なフルカラー画像表示装置が得られることが判った。

[0038]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子とは、該有機EL素子を構成する少なくとも一つの層に、前記一般式(1)、または一般式(3)で表される化合物の少なくとも1種を含有することが、本発明に記載の効果を得るための必須要件であるが、好ましくは、上記の化合物を発光層に含有せしめることである。

[0039]

特開2000-21572号、特開2002-8860号において、カルバゾール誘導体の分子の真中のビアリール部位に、連結基を導入する方法が開示されている。該特許に記載されている連結基は、特に環である場合、そのほとんどが置換基を有していない。ところが、該特許に記載の連結基が、特に環である場合、その連結基に置換基を導入した場合に、有機EL素子材料としての特性が著しく改善される場合があることが判明した。

[0040]

また、該特許に記載の連結基は、立体障害の小さなものが多いため、該特許に記載のカルバゾール誘導体は、その分子の平面性が保たれている。この平面性を崩すようなタイプの連結基、つまり、カルバゾール誘導体のビアリール部位を互いにねじるような基を導入したところ、化合物の特性がさらに向上することを見出したものである。

[0041]

これらの置換基は、具体的には、前記一般式(a)~(o)に記載の基である。このようなカルバゾール誘導体を有機EL素子材料として評価した結果、発光効率、及び発光寿命の改善効果が認められた。これは、連結基に導入された置換基や、立体的に嵩高い連結基により、化合物の特性が改善され安定化効果が大きくなった結果と推察している。

[0042]

次いで、本発明に係る各化合物の詳細について説明する。

はじめに、本発明に係る一般式(1)、(3)で表される化合物について説明 する。

[0043]

前記一般式 (1) 、 (3) において、 $-A_1$ 、 $-A_2$ はそれぞれは前記一般式 (2) 、 (4) で表され、同一でも異なっていても良い。

[0044]

前記一般式(1)、(3)において、 X_1 、 X_2 はそれぞれ前記一般式(a)~(k)、前記一般式(1)~(o)で表される基を表す。*の部分は連結する部位を表す。n、mはそれぞれ 2 ~ 4 の整数である。

[0045]

前記一般式(2)、(4)において、Ar₁及びAr₂は、それぞれ2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基を表す。好ましくは、置換基を有していてもよい2価のフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基を示す。最も好ましくは、2価のフェニル基である。

[0046]

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基(例えば、メチル基 、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフ ルオロメチル基、tーブチル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基等)、ア ルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基 等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ基、ベンジルオキシ基)、ジアルキルアミノ基(例えば、 ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等)を示す。前記置換基を有する場 合に、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

[0047]

一般式(2)、(4)において、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立して、水素原子、または置換基を表す。

[0048]

R₁~R₄が置換基を表す場合、その置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、tーブチル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、pートリル基、pークロロフェニル基、メシチル基等)、アルコキシ基(例えば、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、シアノ基、水酸基、アルケニル基(例えば、ビニル基等)、スチリル基、ハロゲン原子(フッ素原子等)等が挙げられる。これらの基は、更に置換されていてもよい。

[0049]

 $R_1 \sim R_4$ が置換基を表す場合、好ましくはアルキル基、アルコキシ基、またはアリール基である。

[0050]

na、nb、nc、ndはそれぞれ0~4の整数である。

次いで、連結基である前記一般式(a)~(k)について説明する。

[0051]

[0052]

 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$ 、 $R_{31} \sim R_{34}$ がそれぞれ置換基を表す場合、その置換基は $R_1 \sim R_4$ で述べた置換基と同義である。その置換基の中でも、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基であり、特に好ましくは、炭素数 2 以下のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

[0053]

このように、連結基がフェニレン基である場合には、無置換の場合より本発明 で説明した様な形で置換基が導入された場合が好ましい。これは、置換基効果に より電位の変化が見られ、その特性が変化した結果と推察される。

[0054]

 R_{41} と R_{42} の置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、t - ブチル基等)等が挙げられる。

[0055]

 R_{51} 、 R_{52} が置換基を表す場合、その置換基は R_1 \sim R_4 で述べた置換基と同義である。好ましくは、アルキル基、または、アリール基である。

[0056]

R₆₁は、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、メトキシメチル基、t-ブチル基等)を表す。

[0057]

 X_a は6員、または7員の二価の単環の複素環基を表す。二価の単環の複素環基として具体的には、二価のピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、トリアジン基等が挙げられる。

[0058]

 $R_{71} \sim R_{78}$ 、 $R_{81} \sim R_{88}$ 、 $R_{91} \sim R_{98}$ の置換基としては、例えば、アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基等)、アルコキシ基(例えば、 メトキシ基、エトキシ基等)等が挙げられる。

[0059]

前記一般式(a) \sim (k) の中で、特に好ましくは一般式(a) \sim (c) であり、次いで好ましくは、一般式(h) \sim (j) である。

[0060]

次いで、連結基である一般式(1)~(o)について説明する。

前記一般式(1)~(o)において、 $R_{101}\sim R_{110}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、互いに連結して環を形成することはない。 $R_{101}\sim R_{110}$ のうち、少なくとも一つは置換基である。 $R_{111}\sim R_{118}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表す。 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 はそれぞれ一C (R_{k1})、または、-N=のいずれかを表し、少なくとも一つは-N=である。 R_{k1} は水素原子、または置換基である。 A_5 、 A_6 、 A_7 、 A_8 はそれぞれ一C (R_{k2})、または-N=を表し、 X_6 は $-N_8$ 1、 $-N_8$ 2、 $-N_8$ 3、 $-N_8$ 3、 $-N_8$ 3 のいずれか一つを表す。 $-N_8$ 3、 $-N_8$ 4、 $-N_8$ 4、 $-N_8$ 4、 $-N_8$ 6 のいずれ水素原子、または置換基である。

[0061]

 $R_{101} \sim R_{110}$ 、 $R_{111} \sim R_{118}$ が置換基を表す場合、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、等)が挙げられる。

[0062]

 R_{k2} 、 R_{k3} 、 R_{k4} 、 R_{k5} が置換基を表す場合、その置換基は前記 $R_1 \sim R_4$ で述べた置換基と同義であり、好ましくは、アルキル基、またはアリール基である。一般式(1)~(o)のなかで、好ましくは一般式(1)または(m)である。

[0063]

以下に、本発明の化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない

[0064]

【化6】

[0065]

【化7】

[0066]

【化8】

[0067]

【化9】

1-12

1-13

[0068]

【化10】

[0069]

【化11】

[0070]

【化12】

【化13】

[0072]

【化14】

[0073]

【化15】

[0074]

【化16】

4-11

4-12

4-13

[0075]

【化17】

[0076]

次いで、本発明に係る上記化合物の代表的な合成例を以下に示す。その他の化 合物についても同様の方法により製造することができる。

[0077]

(合成例1:例示化合物1-2の合成)

1-プロモー4-ヨードベンゼンを50 gと、カルバゾールを24 gと、銅粉を0.6 gと、炭酸カリウムを19 gとをジメチルホルムアミドに添加し、11 時間加熱還流した。反応終了後、有機層を抽出し、カラム精製を行った。精製後の化合物をアセトニトリルで再結晶させると、白色の化合物(A)を33 g得た(収率72%)。化合物(A)の8 gを、脱水テトラヒドロフラン100 m 1 に溶解し、ドライアイスで-70%に保った。ブチルリチウム-n-(n+y) ン溶液を24 m 1 添加し、1 時間攪拌後、トリメトキシボラン6.0 m 1 を脱水テトラヒドロフラン20 m 1 に溶解し添加し、一昼夜室温で攪拌した。その後、10% 硫酸を添加し、1 時間攪拌した。溶媒を留去した後、アセトニトリルを20 m 1 添加した後、ろ過及びろ取して化合物(B)を4.5 g得た。化合物(B)の3.0 gと化合物(C)1.2 gとを脱水テトラヒドロフラン200 m 1 に溶解し、炭酸ナトリウムとパラジウム触媒を使用して、20 時間加熱攪拌した。反応終了後、酢酸エチルと水を加えて有機層を抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去してからカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、例示化合物1-2を1.2 g得た(収率45%)。

[0078]

NMRスペクトル、マススペクトルにより例示化合物 1-2 であることを確認した。融点は $320 \sim 321$ であった。

[0079]

【化18】

(合成例2:例示化合物4-4の合成)

4ーメチルシクロヘキサノンの20gとアニリンの38gとを、濃塩酸中で40時間加熱還流した。反応液を中和した後、反応液に酢酸エチル及び水を加えて有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去してからカラムクロマトグラフィーで精製してアミン化合物を31g得た。該アミン化合物をサンドマイヤー反応により、ブロモ体とした。該ブロモ体1.1gとカルバゾールとを、酢酸パラジウムとトリーtertーブチルホスフィンを触媒として、キシレン溶媒中で、塩基として炭酸カリウムを使用して8時間加熱攪拌した。反応終了後、酢酸エチルとテトラヒドロフランと水を加えて有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去してからカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、例示化合物4-4を1.2g得た(収率75%)。NMRスペクトル、マススペクトルにより、例示化合物4-4であることを確認した。

[0081]

本発明において、スチリル化合物、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ボロン誘導体の少なくとも一種の化合物で構成される正孔阻止層を、発光層と陰極の間に設けることは有効である。

[0082]

正孔阻止層は、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することがで

きる化合物により形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、及び正孔を効率的に発光層内に閉じこめるために、発光層のイオン化ポテンシャルより大きいイオン化ポテンシャルの値を有するか、発光層のバンドギャップより大きいバンドギャップを有することが好ましい。正孔阻止層は、正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。このような条件を満たす正孔阻止層材料として好ましくは、前記一般式(5)~(8)で表わされる化合物が挙げられる。

[0083]

前記一般式(5)~(8)において、 $R_{al}\sim R_{a3}$ 、 $R_{bl}\sim R_{b4}$ 、 R_{c1} 、 R_{c2} にないて、 $R_{al}\sim R_{a3}$ 、 $R_{bl}\sim R_{b4}$ 、 $R_{c1}\sim R_{c2}$ にない。それぞれアルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 $A_{ra}\sim A_{rc}$ は、それぞれアリール基または複素環基を表す。アルキル基、アリール基としては、具体的には前記 $R_{l1}\sim R_{l4}$ の説明したものと同義である。また、複素環基として具体的には、前記 R_{6l} と同義である。

[0084]

以下、一般式(5)~(8)で表される化合物の具体例を以下に列挙するが、 本発明はこれらに限定されるものではない。

[0085]

【化19】

[0086]

【化20】

[0087]

【化21】

[0088]

本発明においては、発光層にドーパントを併用することが好ましく、有機EL 素子のドーパントとして使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0089]

ドーパントの具体例としては、例えば、キナクリドン、DCM、クマリン誘導体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ユーロピウム錯体等がその代表例として挙げられる。

[0090]

また、例えば、特開2001-247859号公報に記載のイリジウム錯体あるいはWO第70,655号明細書の16~18ページに記載の式で表される化合物、例えば、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム等やオスミウム錯体、あるいは2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン白金錯体のような白金錯体もドーパントとして挙げられる。ドーパントとして、このような燐光性化合物を用いることにより、内部量子効率の高い発光有機EL素子を実現できる。

[0091]

これらの燐光性化合物として、具体的に好ましいのは、特に、元素の周期律表でVIII属の金属を中心金属とする錯体系化合物である。さらに好ましくは、中心金属がオスミウム、イリジウムまたは白金錯体系化合物である。最も、好ましくは、イリジウム錯体である。

[0092]

これらの燐光性化合物ドーパントとしては、以下の化合物が挙げられる。

[0093]

【化22】

$$\begin{bmatrix} & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\$$

[0094]

【化23】

[0095]

【化24】

Pt-3

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

[0096]

これらの発光層は、上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。

[0097]

発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよ

いし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

[0098]

本発明に係る燐光性化合物は、溶液中の燐光量子収率が、25℃において0.001以上である。好ましくは、0.01以上である。さらに、好ましくは、0.1以上である。燐光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398ページ(1992年版、丸善)に記載の方法で測定することが出来る。

[0099]

次いで、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の各構成層について、そ の詳細を説明する。

[0100]

本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本 発明はこれらに限定されない。

[0101]

I:陽極/発光層/電子輸送層/陰極

II:陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

III:陽極/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極

IV:陽極/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極バッファー層 /陰極

Ⅴ:陽極/陽極バッファー層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/ 陰極バッファー層/陰極

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 e V以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In_2O_3-ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリングラフィー法で所望の形状のパターンを

形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100μ m以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百 Ω / \square 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常 $10\sim1000$ nm、好ましくは $10\sim200$ nmの範囲で選ばれる。

[0102]

《陰極》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 e V以下)金属(電子注入性金属 と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするもの が用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム ーカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシ ウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウ ム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(A 1₂O3)混合物、インジウム、 リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電 子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関 数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/ 銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合 物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al2O3)混合物、リチウム/アルミニ ウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極は、これらの電極物質を蒸着や スパッタリング等の方法により、薄膜を形成させることにより、作製することが できる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω╱□以下が好ましく、膜厚は通 常10 nm~1000 nm、好ましくは50 nm~200 nmの範囲で選ばれる 。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方 が、透明または半透明であれば、発光輝度が向上し好都合である。

[0103]

次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層、正孔輸送層 、電子輸送層等について説明する。

[0104]

《注入層:電子注入層、正孔注入層》

注入層は、必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記のごとく 陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間 に存在させてもよい。

[0105]

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123~166頁)に詳細に記載されており、正孔注入層(陽極バッファー層)と電子注入層(陰極バッファー層)とがある。

[0106]

陽極バッファー層(正孔注入層)は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファー層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファー層、アモルファスカーボンバッファー層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファー層等が挙げられる。

[0107]

陰極バッファー層(電子注入層)は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファー層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファー層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。

[0108]

上記バッファー層(注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1 nm~100 nmの範囲が好ましい。

[0109]

阻止層は、上記のごとく、有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設

けられるものである。例えば、特開平11-204258号、同11-204359号、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行)」の237頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層がある。

[0110]

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層であり、電子を輸送する機能を有しつ つ正孔を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻 止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0111]

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層であり、正孔を輸送する機能を 有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電 子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0112]

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で正孔注 入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層、電子輸送層は単層もし くは複数層設けることができる。

[0113]

本発明の有機EL素子においては、発光層のホスト、発光層に隣接する正孔輸送層、発光層に隣接する電子輸送層すべての材料の蛍光極大波長が415 n m以下であることが好ましい。

[0114]

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子および正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であっても良い。

[0115]

この発光層は、上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる

。この発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。本発明の有機EL素子の好ましい態様は、発光層が二種以上の材料からなり、その内の一種が本発明の化合物であるときである。

[0116]

また、この発光層は、特開昭 5.7-5.1.7.8.1 号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については、特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は 5.0.000 nm 0.0000 mの範囲である。

[0117]

発光層の材料が2種以上であるとき、主成分をホスト、その他の成分をドーパントといい、本発明に係る前記一般式(1)または(3)で表される各部分構造を有する各々の化合物は、ホストとして用いられることが好ましい。その場合、主成分であるホスト化合物に対するドーパントの混合比は、好ましくは0.1質量%以上、15質量%未満である。

[0118]

(ホスト化合物)

「ホスト化合物(単に、ホストともいう)」とは、2種以上の化合物で構成される発光層中にて混合比(質量)の最も多い化合物のことを意味し、それ以外の化合物については「ドーパント化合物(単に、ドーパントともいう)」という。例えば、発光層を化合物A、化合物Bという2種で構成し、その混合比がA:B=10:90であれば化合物Aがドーパント化合物であり、化合物Bがホスト化合物である。更に、発光層を化合物A、化合物B、化合物Cの3種から構成し、その混合比がA:B:C=5:10:85であれば、化合物A、化合物Bがドーパント化合物であり、化合物Cがホスト化合物である。

[0119]

発光層のホスト化合物は、有機化合物または錯体であることが好ましく、本発明においては、好ましくはりん光極大波長が460nm以下である。ホスト化合

物の極大波長を460nm以下にすることにより可視光、特にBGR発光が可能となる。また460nm以下のりん光を有することからワイドバンドギャップ(イオン化ポテンシャルー電子親和力)であるので、キャリアトラップ型にも有利に働く。

[0120]

ホスト化合物としては、高Tg (ガラス転移温度) である化合物が好ましい。 (ドーパント)

次にドーパントについて説明する。

[0121]

原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをドーパントに移動させることでドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはドーパントがキャリアトラップとなり、ドーパント化合物上でキャリアの再結合が起こりドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、ドーパント化合物の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0122]

《正孔輸送層》

正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で正孔 注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層もしくは複数層 設けることができる。

[0123]

正孔輸送材料としては、特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0124]

正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性のいずれかを有する ものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘 導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘 導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0125]

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン 化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三 級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0126]

芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N. N, N', N'-Fフェニル-N, N' - $\dot{}$ - $\dot{}$ + $\dot{}$ -4, 4'ージアミン(TPD);2,2-ビス(4-ジーpートリルアミノフ ェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロ ヘキサン; N, N', N' -テトラ-p-トリル-4, 4' -ジアミノビフ エニル; 1, 1-ビス (4-ジーpートリルアミノフェニル) -4-フェニルシ クロヘキサン:ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタ ン;ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン;N. N' -ジ フェニル-N, N' -ジ (4-メトキシフェニル) -4, 4' -ジアミノビフェ ニル;N, N, N, N, N ーテトラフェニルー4, A ージアミノジフェニルエ ーテル; 4, 4'ービス (ジフェニルアミノ) クオードリフェニル; N, N, N ートリ (pートリル) アミン;4 - (ジ-p-トリルアミノ) - 4' - [4 - (ジーp-トリルアミノ) スチリル] スチルベン: 4-N, N-ジフェニルアミノ -(2-i)フェニルビニル)ベンゼン;3-iトキシー4'-N,N-iフェニ ルアミノスチルベンゼン;N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5 , 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有す るもの、例えば、4,4.-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ 〕ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリ

[0127]

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0128]

また、p型-Si, p型-Si C等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0129]

また、本発明においては正孔輸送層の正孔輸送材料は4 1 5 n m以下に蛍光極 大波長を有することが好ましい。すなわち、正孔輸送材料は、正孔輸送能を有し つつかつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高Tgである化合物が好ましい。

[0130]

この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート 法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化する ことにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はない が、通常は5~5000nm程度である。この正孔輸送層は、上記材料の一種ま たは二種以上からなる一層構造であってもよい。

[0131]

《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

[0132]

従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、下記の材料が知られている。

[0133]

さらに、電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有 していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択 して用いることができる。

[0134]

この電子輸送層に用いられる材料(以下、電子輸送材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0135]

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0136]

また、8ーキノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8ーキノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5,7ージクロロー8ーキノリノール)アルミニウム、トリス(5,7ージブロモー8ーキノリノール)アルミニウム、トリス(2ーメチルー8ーキノリノール)アルミニウム、トリス(5ーメチルー8ーキノリノール)アルミニウム、トリス(5ーメチルー8ーキノリノール)アルミニウム、ビス(8ーキノリノール)亜鉛(Znq)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n型ーSi、n型ーSiCなどの無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

[0137]

電子輸送層に用いられる好ましい化合物は、415 nm以下に蛍光極大波長を有することが好ましい。すなわち、電子輸送層に用いられる化合物は、電子輸送能を有しつつかつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高Tgである化合物が好ましい。

[0138]

《基体(基板、基材、支持体等ともいう)》

本発明の有機EL素子に係る基体としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0139]

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。

[0140]

樹脂フィルムの表面には、無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよい。

$[0\ 1\ 4\ 1]$

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光の室温における外部取り出し効率は、 $1\%以上であることが好ましく、より好ましくは<math>2\%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%)=有機EL素子外部に発光した光子数/有機EL素子に流した電子数<math>\times 100$ である。

[0142]

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用してもよい。

本発明の多色表示装置は少なくとも2種類の異なる発光極大波長を有する有機 EL素子からなるが、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。

[0143]

《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

[0144]

まず適当な基体上に、所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を、 1 μ m以下、好ましくは 1 0 n m ~ 2 0 0 n m の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

[0145]

この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度 $50\sim450$ °C、真空度 10^{-6} Pa $\sim10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01nm ~50 nm/秒、基板温度-50°C ~300 °C、膜厚0.1nm $\sim5\mu$ mの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

0146

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下好ましくは50 n m ~ 200 n mの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要と

なる。

[0147]

本発明の表示装置は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、他層は共通であるのでシャドーマスク等のパターニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

[0148]

発光層のみパターニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においてはシャドーマスクを用いたパターニングが好ましい。

[0149]

また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送 層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

[0150]

このようにして得られた多色表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2~40 V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0151]

本発明の多色の表示装置は、表示デバイス、ディスプレー、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレーにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。

[0152]

表示デバイス、ディスプレーとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリックス(パッシブマトリックス)方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでもよい。

[0153]

発光光源としては、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。

[0154]

また、本発明に係る有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として 用いてもよい。

[0155]

このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては光記憶媒体の 光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げ られるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより、上 記用途に使用してもよい。

[0156]

《表示装置》

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置(ディスプレイ)として使用しても良い。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス(パッシブマトリクス)方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

[0157]

【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を、図面に基づいて以下に説明する。

[0158]

図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。 有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディス プレイの模式図である。

[0159]

ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。制御部Bは、表示部Aと電気的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

[0160]

図2は、表示部Aの模式図である。

表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、複数の 画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

[0161]

図2においては、画素3の発光した光が、白矢印方向(下方向)へ取り出される場合を示している。配線部の走査線5及び複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示せず)。画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

[0162]

次に、画素の発光プロセスを説明する。

図3は、画素の模式図である。

[0163]

画素は、有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサ13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

[0164]

図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ1 1のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を 介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイ ッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

[0165]

画像データ信号の伝達により、コンデンサ13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。

[0166]

制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサ13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。

[0167]

すなわち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子1 0に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トラン ジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行って いる。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

[0168]

ここで、有機EL素子10の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

[0169]

また、コンデンサ13の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持 してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

[0170]

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が 走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子を発光させるパッシブマト リクス方式の発光駆動でもよい。

[0171]

図4は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向 して格子状に設けられている。順次走査により走査線5の走査信号が印加された とき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光 する。パッシブマトリクス方式では、画素3にアクティブ素子が無く、製造コス トの低減が計れる。

[0172]

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0173]

実施例1

《有機EL素子OLED1-1の作製:比較用》

陽極としてガラス上に、ITOを150nm成膜した基板(NHテクノグラス 社製:NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透 明支持基板をiso-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥 し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0174]

この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5 つのモリブデン製抵抗加熱ボートに、 $\alpha-NPD$ 、CBP、Ir-12、BC、 Alq_3 をそれぞれ入れ真空蒸着装置に取付けた。

[0175]

次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 $\alpha-N$ PDを透明支持基板に膜厚 50nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。さらに、CBPの入った前記加熱ボートと1r-12の入ったボートをそれぞれ独立に通電してCBPと1r-12の蒸着速度が100:7になるように調節し、膜厚

ページ: 54/

30 nmの厚さになるように蒸着して発光層を設けた。

[0176]

次いで、BCを蒸着して、厚さ10nmの正孔阻止層を設けた。更に、Alq 3を蒸着し膜厚40nmの電子輸送層を設けた。

[0177]

次に、真空槽を開け、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度1.5nm/秒~2.0nm/秒でマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物から成る陰極(200nm)として、比較用有機EL素子OLED1-1を作製した。

[0178]

《有機EL素子OLED1-2~1-20の作製》

上記の有機EL素子OLED1-1の作製において、発光層の作製に用いたCBPを、表1に記載の比較 $1\sim8$ 及び本発明に係る例示化合物に変更した以外は同様にして、有機EL素子 $OLED1-2\sim1-2$ 0を作製した。

[0179]

【化25】

[0180]

【化26】

比較1

比較2

比較3

比較4

[0181]

【化27】

比較6

比較7

[0182]

《有機EL素子の特性評価》

得られた有機EL素子OLED1-1~1-20の各々について下記のような 評価を行った。

[0183]

(発光輝度、輝度の半減する時間)

有機EL素子OLED1-1~1-20の各々の素子を、温度23度、乾燥窒 素ガス雰囲気下で $2.5\,\mathrm{m\,A/c\,m^2}$ の電流を供給した時の発光輝度(L) [c d/m^2] 及び輝度の半減する時間(au)を測定した。ここで、発光輝度の測定

などは、CS-1000 (ミノルタ製) を用いた。

[0184]

評価結果を表 1 に記載するにあたり、発光輝度、輝度の半減する時間(半減寿命ともいう)は、有機 E L 素子 O L E D 1 - 1 の 8 特性値を 1 0 0 とした時の相対値で表した。得られた結果を表 1 に示す。

[0185]

【表1】

有機EL素子 番号	発光層の 化合物	発光輝度 (相対%)	半減寿命(相対%)	備考
0LED1 — 1	CBP	100	100	比較例
0LED1 — 2	比較1	98	105	比較例
0LED1 — 3	比較 2	90	113	比較例
0LED1 — 4	比較3	102	109	比較例
0LED1 — 5	比較4	110	60	比較例
0LED1 — 6	比較5	86	101	比較例
0LED1 — 7	比較 6	82	93	比較例
0LED1 - 8	比較7	77	74	比較例
0LED1 — 9	比較8	106	110	比較例
0LED1 — 10	1 – 2	175	212	本発明
OLED1 — 11	1 – 6	177	205	本発明
0LED1 — 12	1 – 7	190	170	本発明
0LED1 — 13	2 – 1	168	176	本発明
0LED1 — 14	2 - 6	170	208	本発明
0LED1 — 15	3 — 1	160	170	本発明
0LED1 — 16	3 – 3	172	183	本発明
0LED1 — 17	4 — 1	188	233	本発明
0LED1 — 18	4 – 4	195	215	本発明
0LED1 — 19	4 -11	185	210	本発明
0LED1 - 20	5 – 2	170	172	本発明

[0186]

表1より明らかなように、OLED1 $-1\sim1-20$ で示される素子において、比較化合物を用いたOLED1 $-1\sim1-9$ と比べて、本発明に係る化合物を用いたOLED1 $-10\sim$ OLED1-20の各試料は、発光輝度及び半減寿命のいずれにおいても優れていることが判る。

[0187]

更に、燐光性化合物であるIr-12をIr-1に替えた以外は同様にしてOLED1-10GからOLED1-19Gを、また、Ir-12をIr-9に替えた以外は同様にしてOLED1-10RからOLED1-19Rを作製した。この各有機EL素子においても、上記Ir-12を使用した時と同様の効果が得られた。なお、Ir-1を用いた素子からは緑色の発光が、Ir-9を用いた素子からは赤色の発光が得られた。

[0188]

また、上記作製したOLED1-4、1-10、1-11、1-12を用いて、50 c d/m 2 の輝度を出すのに必要な電圧を測定した結果、OLED1-4 の有機EL素子での駆動電圧を0 Vとして基準としたときに、OLED1-10、1-11、1-12の駆動電圧は、それぞれ相対値として-1. 0 V、-0. 7 V、-0. 6 Vとなり、無置換のフェニレン基を発光層のホスト化合物に用いた場合に比較し、低駆動電圧で動作することを確認することができた。

[0189]

実施例2

《有機EL素子OLED2-1の作製:比較用》

実施例1に記載の有機EL素子OLED1-1の作製において、発光層のホスト化合物及び正孔阻止層の化合物を、表2に記載の各化合物に変更した以外は同様にして、有機EL素子OLED2-1~2-12を作製した。

[0190]

得られた有機EL素子OLED2-1~2-12の各々について、実施例1と同様にして、発光輝度、輝度の半減する時間の評価を行い、得られた結果を表2に示す。

[0191]

なお、表2に記載の各評価結果は、有機EL素子OLED2-1の発光輝度、 半減寿命をそれぞれ100とした時の相対値で表した。

[0192]

【表2】

有機EL素子 番号	発光層の 化合物	正孔阻止層 の化合物	発光輝度 (相対%)	半減寿命(相対%)	備考
0LED 2 - 1	CBP	ВС	100	100	比較例
0LED 2 - 2	CBP	化合物A1	107	115	比較例
0LED 2 - 3	1 – 2	ВС	177	215	本発明
0LED 2 - 4	1 – 2	化合物A1	142	168	本発明
0LED 2 - 5	1 – 2	TAZ	155	215	本発明
0LED 2 - 6	1 – 2	OXD7	151	201	本発明
0LED 2 - 7	1 – 2	DPVB i	147	244	本発明
0LED 2 — 8	1 – 2	B1	148	240	本発明
0LED 2 - 9	1 – 6	B2	152	223	本発明
0LED 2 - 10	1 – 7	B2	159	210	本発明
0LED 2 - 11	4 – 4	B2	162	230	本発明
0LED 2 - 12	4 - 11	B2	160	230	本発明

[0193]

【化28】

化合物A1

[0194]

表2より明らかなように、OLED2 $-1\sim2-1$ 2で示される素子において、比較化合物を用いたOLED2-1、2-2と比べて、本発明に係る化合物を用いたOLED2 $-3\sim$ OLED2-12の各試料は、発光輝度及び半減寿命のいずれにおいても優れていることが判る。

[0195]

実施例3

《フルカラー表示装置の作製》

(青色発光有機 E L 素子の作製)

実施例1に記載の有機EL素子OLED1-1の作製において、正孔注入/輸送層に α -NPDの代わりに、m-MTDATXAを用い、発光層に化合物4-4+Ir-12(蒸着速度が100:7になるように調節)を用い、電子輸送層にBCを用い、引き続きフッ化リチウム0.5 n m及びアルミニウム110 n mを蒸着して、陰極バッファー層、陰極を各々形成した以外は同様にして、青色発光有機EL素子を作製した。

[0196]

(緑色発光有機 E L 素子の作製)

上記の青色発光有機EL素子の作製において、発光層にIr-12の代わりに Ir-1 (蒸着速度が100:7になるように調節)を用いた以外は同様にして、緑色発光有機EL素子を作製した。

[0197]

(赤色発光有機EL素子の作製)

上記の青色発光有機EL素子の作製において、発光層にIr-12の代わりに Ir-9 (蒸着速度が100:7になるように調節)を用いた以外は同様にして、赤色発光有機EL素子を作製した。

【化29】

m-MTDATXA

[0199]

上記で作製した赤色、緑色及び青色発光有機EL素子を、同一基板上に並置し、図1に記載の形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製し、図2には、作製した前記表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。即ち、同一基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、並置した複数の画素3(発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等)とを有し、配線部の走査線5及び複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している(詳細は図示せず)。前記複数の画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

[0200]

該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度が高く、高耐久性を有し、 かつ鮮明なフルカラー動画表示が得られることを確認することができた。

[0201]

【発明の効果】

本発明により、高い発光輝度を示し、かつ半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図2】

表示部Aの模式図である。

【図3】

画素の模式図である。

【図4】

ページ: 63/E

パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

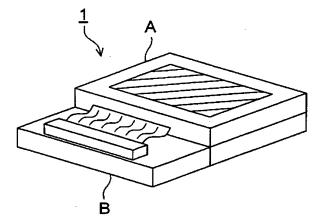
【符号の説明】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機EL素子
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部

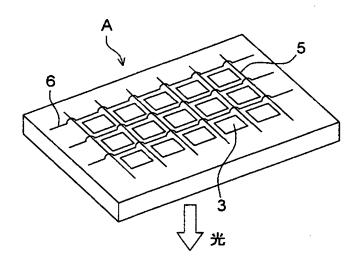
【書類名】

図面

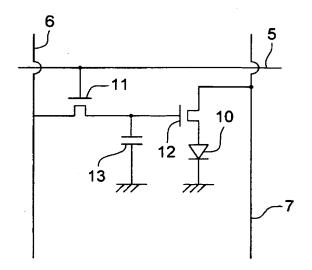
図1]



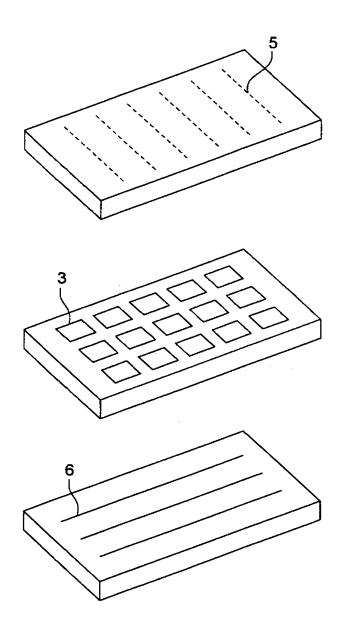
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】

要約書

【要約】

(

【課題】 本発明の目的は、高い発光輝度を示し、かつ半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置を提供することにある。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする 有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式(1) $X_1-(A_1)_n$

〔式中、 $-A_1$ は下記一般式(2)で表され、同一でも異なっていても良い。 X_1 は、下記一般式(a) \sim (k)で表される連結基の中から選ばれるいずれか一つである。〕

【化1】

一般式(2)

$$-Ar_1-N$$

$$(R_1)_{na}$$

$$(R_2)_{nb}$$

【化2】

(

一般式(c)

一般式(g)

一般式(j)

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-342193

受付番号 50201783195

書類名 特許願

担当官 第四担当上席 0093

作成日 平成14年11月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年11月26日

特願2002-342193

出願人履歴情報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名

コニカ株式会社

2. 変更年月日

2003年 8月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名

コニカミノルタホールディングス株式会社